(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2003 年8 月7 日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/064366 A1

(51) 国際特許分類[7]: C07C 51/43, 59/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/00858

(22) 国際出願日: 2003 年1 月29 日 (29.01.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-20037 2002 年1 月29 日 (29.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜１丁目２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒田 義人 (KURODA,Yoshito) [JP/JP]; 〒710-0847 岡山県 倉敷市 東富井1005-1 旭化成大高アパート3-208 Okayama (JP). 渡辺 春美 (WATANABE,Harumi) [JP/JP]; 〒712-8046 岡山県 倉敷市 福田町古新田1013-11 Okayama (JP).

(74) 代理人: 渡邉 潤三 (WATANABE,Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂１丁目３番５号 赤坂アビタシオンビル３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF HIGH-PURITY CRYSTALS OF GLYCOLIC ACID

(54) 発明の名称: 高純度のグリコール酸結晶の製造方法

(57) Abstract: A process for production of high-purity crystals of glycolic acid, characterized by comprising the step (1) of forming an aqueous solution (A) of glycolic acid satisfying the following requirements (a), (b) and (c): (a) the water content is 5 to 20 % by mass, (b) the mass ratio of glycolic acid in terms of monomer [(the mass of monomeric glycolic acid contained in the solution (A) + the mass of glycolic acid monomer constituting the glycolic acid condensates contained in the solution (A))/the mass of the solution (A)] is 0.60 to 1.00, and (c) the monomeric glycolic acid content is 20 to 57 % by mass, the step (2) of precipitating crystals of glycolic acid from the solution (A), and the step (3) of separating the crystals from the solution (A).

[続葉有]

WO 03/064366 A1

(57) 要約:

（１）次の特徴（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を有するグリコール酸水溶液（Ａ）を提供する工程：（ａ）水分含有率が５～２０質量％、（ｂ）換算単量体グリコール酸質量比［（水溶液（Ａ）中の単量体グリコール酸の質量＋水溶液（Ａ）中のグリコール酸縮合物の成分単量体グリコール酸の質量）／水溶液（Ａ）の質量］が０．６０～１．００、及び（ｃ）単量体グリコール酸含有率が２０～５７質量％、（２）該水溶液（Ａ）からグリコール酸結晶を析出させる工程、及び
（３）析出したグリコール酸結晶を該水溶液（Ａ）から分離する工程を包含することを特徴とする、高純度のグリコール酸結晶を製造する方法が開示される。

明　細　書

高純度のグリコール酸結晶の製造方法

技術分野

本発明は、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法であって、水分含有率、換算単量体グリコール酸質量比［（該水溶液中の単量体グリコール酸の質量＋該水溶液中のグリコール酸縮合物の成分単量体グリコール酸の質量）／該水溶液の質量］及び単量体グリコール酸含有率が特定の範囲にあるグリコール酸水溶液を提供し、該水溶液からグリコール酸結晶を析出させ、析出したグリコール酸結晶を該水溶液から分離することを特徴とする方法に関する。本発明の方法により、高分子量のグリコール酸重合体を製造するために必要な高純度のグリコール酸結晶を、簡便に且つ高収率で工業的規模で製造することが可能になる。

従来技術

グリコール酸は、従来より、化粧品、染毛剤、シャンプー、洗浄剤（家庭用洗浄剤、工業用洗浄剤など）、金属処理剤、皮なめし剤等などの重要な成分として用いられてきたが、近

年、化成品合成原料、各種樹脂製造用原料等としても広く用いられるようになった。

上記の原料として用いるグリコール酸は、高純度のグリコール酸であることが求められている。このことについて、特に高い純度が要求される各種樹脂製造用原料用途を例に挙げて説明する。

一般に、グリコール酸を主要構成単位として含有するポリエステル樹脂において、汎用樹脂用途向けに必要な機械強度を安定して発揮するためには、該樹脂の重量平均分子量は１５万以上であることが望まれている（例えば、日本国特開平１１－１３０８４７号公報（ＷＯ９９１９３７８に対応））。このようなポリエステル樹脂を、グリコール酸を主体とする原料から重縮合により製造する場合には、次の点に注意する必要がある。グリコール酸は、１分子内にカルボキシル基とアルコール性水酸基とをそれぞれ１個有する自己縮合性化合物である。グリコール酸の重縮合反応を行う際に、原料中に、たとえば、アルコール性水酸基を有しないカルボン酸類またはカルボキシル基を有しないアルコール類が不純物として含まれている場合、これらがグリコール酸及び／又はグリコール酸の重縮合物と反応を起こしてしまい、ポリエステル樹脂を高分子量化することができなくなる。また、原料中に塩類等の不純物が含まれている場合には、得られる樹脂の機械特性を著しく低下させる。したがって、高分子量のポリエステ

ル樹脂を、グリコール酸を主体とする原料として重縮合により製造する場合には、グリコール酸は高純度であることが要求される。通常、原料のグリコール酸は、９９．９質量％以上の純度を有することが必要である。

グリコール酸の工業的製法の例として、

（ａ）酸触媒存在下、ホルムアルデヒドと一酸化炭素及び水から製造する方法、

（ｂ）クロロ酢酸をケン化する方法

等を挙げることができる。しかし、上記の方法ではグリコール酸は水溶液の形で得られるが、上記のいずれの場合にも、カルボン酸類やアルコール類が多量に副生したり、樹脂の機械特性を著しく低下させるほどの量の塩類等の不純物が副生したりする。したがって、高分子量樹脂製造用原料として用いることのできる高純度のグリコール酸を得るためには、上記グリコール酸水溶液からグリコール酸を精製する工程が必要となる。

精製のための一般的な方法として蒸留法が挙げられる。グリコール酸の精製を蒸留で行う方法は、蒸留により蒸留物を得、得られた蒸留物を冷却固化することによって結晶の形で高純度のものを得ようとする方法である。しかし、上記グリコール酸水溶液に蒸留法を適用しても、高純度のグリコール酸結晶を得ることは困難である。理由は次の通りである。グリコール酸は揮発性が低い。さらに、グリコール酸は蒸留条

件下において重縮合反応を起こして蒸発しがたい縮合物を生成してしまう。したがって、高純度のグリコール酸結晶を得ることは困難である。

このため、上記の蒸留法以外の方法で、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法が提案されている。

例えば、日本国特開平８－２６８９５５号公報（ＥＰ７３３６１６及びＢＲ９６０１０６３に対応）は、グリコール酸水溶液から特定条件下で水を除去してグリコール酸を含む溶融物を形成し、形成した溶融物と結晶化剤とを混合し、次いで冷却することによりグリコール酸結晶を製造するという方法を提案している。しかし、この方法によって高純度のグリコール酸結晶を得ようとする場合には、予め電気透析や溶媒抽出等の方法により、グリコール酸水溶液を極めて高度に精製しておくことが必要である。したがって、工程が煩雑化、多段化し、簡便な方法とは到底言えないものである。

また、グリコール酸水溶液からグリコール酸結晶を製造する方法として、日本国特表平６－５０１２６８号公報（ＷＯ９２０５１３８及びＥＰ５５２２５５に対応）では、出発物質として、単量体グリコール酸約６２．４質量％、グリコール酸２量体約８．８質量％、ジグリコール酸約２．２質量％、メトキシ酢酸約２．２質量％及びギ酸約０．２４質量％を含有するグリコール酸水溶液を用い、この水溶液を－２５～１

０℃の温度に冷却し、冷却液に結晶化を誘発するのに十分な量の高純度の結晶グリコール酸を種結晶として加えて、グリコール酸結晶を採取する方法が提案されている。この公報には、操作条件によっては、高純度のグリコール酸結晶が得られることが記載されている。しかし、高純度の結晶を高収率で得ようとする場合には、晶析操作に多大な時間が必要になってしまい経済的に不利になるという問題があった。

また、この公報には、収率を向上させるために、晶析後に得られた母液を濃縮し、再度晶析操作を行う方法等も記載されている。しかし、再度晶析操作を行った場合、回収される結晶の純度は極めて低くなってしまう。

なお、工業的に実施することは難しいが、高純度のグリコール酸結晶の製造方法として以下のような方法も知られている。粗グリコール酸結晶を得て、これをアセトン等の有機溶剤に溶解させて溶液を得、この溶液を静置条件にて－１０℃に冷却することにより、高純度のグリコール酸結晶が得られる。また、日本国特開平５－９２１０２号公報には、粗グリコール酸をアセトン等の有機溶剤に溶解して溶液を得、得られた溶液を高圧ガスと混合することにより高純度のグリコール酸結晶が得られることが記載されている。

しかし、これらの方法を工業的規模で実施しようとすれば、有害である溶剤を大量に使用することになる上、全量を蒸留によって留去又は回収する必要が生じるので、環境上及び経

済上、到底、工業的方法として用いることはできないものである。

このように、従来の技術では、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を簡便に且つ高収率で工業的規模で製造することはできなかった。

発明の概要

このような状況の下で、本発明者らは、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を簡便に且つ高収率で工業的規模で製造する方法を開発するために鋭意検討した。その結果、グリコール酸水溶液として、水分含有率、換算単量体グリコール酸質量比［（該水溶液中の単量体グリコール酸の質量＋該水溶液中のグリコール酸縮合物の成分単量体グリコール酸の質量）／該水溶液の質量］及び単量体グリコール酸含有率が特定の範囲にあるグリコール酸水溶液を用いてグリコール酸の晶析を行うことにより、グリコール酸以外のカルボン酸類、アルコール類、塩類等の不純物をほとんど含まない、高純度のグリコール酸結晶を簡便に且つ高収率で工業的規模で製造することができることを知見した。この知見に基づいて、本発明は完成された。

したがって、本発明の１つの目的は、グリコール酸水溶液から極めて高純度のグリコール酸結晶を簡便に且つ高収率で工業的規模で製造する方法を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明によれば、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法であって、次の工程：

（１）単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物を含有し且つ次の特性（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を有するグリコール酸水溶液（Ａ）を提供する工程：

（ａ）水分含有率は５～２０質量％である、

（ｂ）該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液（Ａ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比は０．６０～１．００である、及び

（ｃ）単量体グリコール酸含有率は２０～５７質量％である、

（２）該グリコール酸水溶液（Ａ）からグリコール酸結晶を析出させる工程、及び

（３）析出したグリコール酸結晶を該グリコール酸水溶液（Ａ）から分離する工程

を包含することを特徴とする方法が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基

本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

１．グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法であって、次の工程：

（１）単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物を含有し且つ次の特性（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を有するグリコール酸水溶液（Ａ）を提供する工程：

（ａ）水分含有率は５～２０質量％である、

（ｂ）該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液（Ａ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比は０．６０～１．００である、及び

（ｃ）単量体グリコール酸含有率は２０～５７質量％である、

（２）該グリコール酸水溶液（Ａ）からグリコール酸結晶を析出させる工程、及び

（３）析出したグリコール酸結晶を該グリコール酸水溶液（Ａ）から分離する工程

を包含することを特徴とする方法。

２．工程（２）における該グリコール酸水溶液（Ａ）からのグリコール酸結晶の析出を、－３０～５０℃の範囲の温度で

行うことを特徴とする、前項１に記載の方法。

３．工程（２）における該グリコール酸水溶液（Ａ）からのグリコール酸結晶の析出を、種結晶としてのグリコール酸結晶の存在下で行うことを特徴とする、前項１または２に記載の方法。

４．工程（３）の後にさらに次の工程：

（４）分離したグリコール酸結晶をグリコール酸水溶液（Ｂ）で洗浄する工程

を包含することを特徴とする、前項１～３のいずれかに記載の方法。

５．該グリコール酸水溶液（Ｂ）が単量体グリコール酸、及び場合によってはグリコール酸縮合物を含有し、且つ次の式（Ｉ）及び（ＩＩ）を満足することを特徴とする、前項４に記載の方法。

$$0.0055 \times T + 0.3 \leqq W \leqq 0.0072 \times T + 0.8 \qquad (I)$$

$$-5 \leqq T \leqq 70 \qquad (II)$$

（式中、

Ｗは、該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合

計の、該グリコール酸水溶液（Ｂ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比を表し、

Ｔは該グリコール酸水溶液（Ｂ）の温度（℃）を表す。）

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明において用いる種々の用語について説明する。

「グリコール酸結晶」とは、単量体グリコール酸が結晶化したもの、または、単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物の両者が結晶化したものを意味する。ここで「単量体グリコール酸」とは、単量体としてのグリコール酸、即ちＨＯＣＨ$_2$ＣＯＯＨを意味し、「グリコール酸縮合物」とは、複数の単量体グリコール酸分子同士がエステル結合を介して自己縮合したもの、または、単量体グリコール酸と他の化合物とがエステル結合を介して縮合したものを意味する。たとえば、次の式

ＨＯＣＨ$_2$ＣＯＯ－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ

で表されるグリコール酸２量体、及び次の式

ＨＯＣＨ$_2$ＣＯＯ－ＣＨ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＨ

で表される、グリコール酸と乳酸とのエステルは、グリコール酸縮合物である。これに対し、たとえば、次の式

ＨＯＯＣＣＨ$_2$－Ｏ－ＣＨ$_2$ＣＯＯＨ

で表されるジグリコール酸のように、複数の単量体グリコール酸分子同士がエーテル結合を介して縮合したものは、本発

明でいうグリコール酸縮合物には含まれない。なお、次の式

$$HOOCCH_2-O-CH_2COO-CH_2COOH$$

で表される、ジグリコール酸を含むが、それとグリコール酸とのエステルであるものは、グリコール酸縮合物である。

「グリコール酸水溶液」とは、単量体グリコール酸の水溶液、または、単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物の両者の水溶液を意味する。

グリコール酸水溶液の「換算単量体グリコール酸質量比」とは、該グリコール酸水溶液中の、単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液の質量に対する比として定義される。グリコール酸縮合物の成分単量体グリコール酸とは、該グリコール酸縮合物を塩基性水溶液（たとえば水酸化ナトリウム水溶液）で加水分解した後、酸性条件とすることによって得られる単量体グリコール酸を意味する。上記の定義から分かるように、グリコール酸自己縮合物の場合、成分単量体グリコール酸の質量に換算したグリコール酸自己縮合物の質量は、グリコール酸自己縮合物そのものの質量より大きくなる。従って、グリコール酸水溶液中の大部分がグリコール酸自己縮合物として存在している場合には、換算単量体グリコール酸質量比は１を越えることがある。

グリコール酸水溶液の換算単量体グリコール酸質量比は、

次のように求める。該グリコール酸水溶液（グリコール酸として単量体のみを含む場合と、単量体及び縮合物を含む場合とがある）を塩基性水溶液（たとえば水酸化ナトリウム水溶液）を用いて加水分解に付し、次いで酸性条件とすることでサンプル水溶液を得る。サンプル水溶液中の単量体グリコール酸の濃度を高速液体クロマトグラフィーによって測定し、得られた濃度からサンプル水溶液中の単量体グリコール酸の質量を算出する。換算単量体グリコール酸質量比は、該グリコール酸水溶液の質量に対する、サンプル水溶液中の単量体グリコール酸の質量の比として表される。

本発明で用いるグリコール酸水溶液は、不純物を含んでいてもよい。不純物の例としては、グリコール酸の合成過程で副生する有機化合物（例えば、上記のジグリコール酸や乳酸など）、及びグリコール酸の合成に用いる試薬などに由来する無機化合物（例えば、塩化ナトリウム）やグリコール酸の合成に用いた装置から溶け出した金属（例えば、ニッケル、クロム、及びチタンなどのイオン）などの無機物が挙げられる（不純物の具体例に関しては後述する）。なお、該グリコール酸水溶液が、不純物として、上記のジグリコール酸や乳酸などの、グリコール酸と縮合可能な化合物を含む場合、そのような化合物は、該グリコール酸水溶液中で、グリコール酸と縮合して上記のグリコール酸縮合物を形成していても、そのような縮合物を形成せずに独立して存在していてもよい。

該グリコール酸水溶液の、上記のような不純物（上記の有機化合物及び／又は上記の無機物）の含有有率（質量％）は、以下の方法により測定することができる。不純物としての有機化合物の同定及び定量は、上記の高速液体クロマトグラフィーによる、グリコール酸水溶液を加水分解に付して得られた水溶液の分析結果より行なうことができる。この方法においては、本発明で用いるグリコール酸水溶液が、上記のようなジグリコール酸や乳酸などの不純物と、グリコール酸との縮合物を含む場合も、加水分解によりジグリコール酸や乳酸などの不純物はグリコール酸から分離されているので、高速液体クロマトグラフィーにより該不純物の同定及び定量を行うことができる。

不純物としての上記無機物の量は、該グリコール酸水溶液中に存在する金属陽イオン（ナトリウムイオンなど）及び無機物陰イオン（塩素イオンなど）の量を測定し、その総和として算出することにより求める。上記イオンの定量方法に限定はないが、例えば、ナトリウムイオンのような金属陽イオンの定量は、ＩＣＰ発光分析法、原子吸光分析法及びイオンクロマトグラフィーなどによって行なうことができ、塩素イオンのような無機物陰イオンの定量はイオンクロマトグラフィーなどによって行なうことができる。

このようにして得られた不純物（上記の有機化合物、及び／又は無機物）の合計質量の、該グリコール酸水溶液の質量

に対する百分比を計算し、不純物含有率（質量％）を求める。

グリコール酸結晶中の不純物の含有率も上記と同様の方法で行なう。本発明においては、このようにして得られた不純物含有率の値を用いて、以下の式によりグリコール酸結晶の純度（質量％）を求める。

グリコール酸結晶の純度（質量％）
＝１００－（グリコール酸結晶の不純物含有率）

以下、本発明の方法について説明する。本発明の方法は、グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法であって、次の工程（１）～（３）を包含する：

（１）単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物を含有し且つ次の特性（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を有するグリコール酸水溶液（Ａ）を提供する工程：

（ａ）水分含有率は５～２０質量％である、

（ｂ）該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液（Ａ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比は０．６０～１．００である、及び

（ｃ）単量体グリコール酸含有率は２０～５７質量％である、

（２）該グリコール酸水溶液（Ａ）からグリコール酸結晶を析出させる工程、及び

（３）析出したグリコール酸結晶を該グリコール酸水溶液（Ａ）から分離する工程。

まず、工程（１）について説明する。工程（１）においては、グリコール酸水溶液（Ａ）を提供する。グリコール酸水溶液（Ａ）は、単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物を含有し、且つ、上記の特性（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を有するものである限り特に限定はなく、上述したように不純物を含んでいてもよい。

上記の特性（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）について説明する。

まず、特性（ａ）について説明する。グリコール酸水溶液（Ａ）の水分含有率は、５～２０質量％であり、好ましくは７～１９質量％、さらに好ましくは８～１８質量％である。

水溶液の水分含有率が５質量％未満である場合には、得られるグリコール酸結晶の純度が低下するという問題だけでなく、グリコール酸水溶液、或いは、グリコール酸結晶を析出させた後に得られる、グリコール酸結晶を含むスラリーの粘度が高くなるため、取り扱い性が悪くなる、結晶を析出させた後の分離操作が困難となる、といった問題が生ずる。一方、水分含有率が２０質量％を越える場合には、得られる結晶の純度が低下する。

グリコール酸水溶液（Ａ）の水分含有率の測定は、水分測

定装置を用いて行う。

特性（ｂ）について説明する。上記のようにグリコール酸水溶液（Ａ）は、単量体グリコール酸及び該グリコール酸縮合物を含有するが、該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液（Ａ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比は、０．６０～１．００でなければならない。

グリコール酸水溶液（Ａ）の換算単量体グリコール酸質量比は、好ましくは０．７０～０．９５、さらに好ましくは０．７５～０．９３である。

換算単量体グリコール酸質量比が０．６０未満である場合には、得られる結晶の収率が著しく低下する。一方、換算単量体グリコール酸質量比が１．００を越える場合には、得られるグリコール酸結晶の純度が低下するという問題だけでなく、グリコール酸水溶液、或いは、グリコール酸結晶を析出させた後に得られる、グリコール酸結晶を含むスラリーの粘度が高くなるため、取り扱い性が悪くなる、結晶を析出させた後の分離操作が困難となる、といった問題が生ずる。

特性（ｃ）について説明する。グリコール酸水溶液（Ａ）の単量体グリコール酸含有率は２０～５７質量％であり、好ましくは３５～５６質量％、さらに好ましくは４０～５５質量％である。

単量体グリコール酸含有率が２０質量％未満である場合には、得られる結晶の収率が著しく低下する。一方、単量体グリコール酸含有率が５７質量％を越える場合には、得られるグリコール酸結晶の純度が低下する。

グリコール酸水溶液（Ａ）の単量体グリコール酸含有率は、次のように求める。グリコール酸水溶液（Ａ）を脱水ピリジンで希釈し、更にシリル化してサンプル溶液を得る。サンプル溶液中の単量体グリコール酸のシリル化物の濃度をガスクロマトグラフィーによって測定し、得られた濃度から該水溶液（Ａ）中の単量体グリコール酸の質量を算出する。単量体グリコール酸含有率は、該水溶液（Ａ）の質量に対する、サンプル溶液中の単量体グリコール酸の質量％として表される。

上記のように、グリコール酸水溶液（Ａ）は１種又は２種以上の不純物を含んでいてもよい。しかし、グリコール酸水溶液（Ａ）の不純物の量は、上記の不純物含有率で表して、好ましくは２８質量％以下、さらに好ましくは２３質量％以下、特に好ましくは２０質量％以下である。

不純物の例として、ギ酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、メトキシ酢酸等のカルボン酸類、シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、ジグリコール酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、１，３，

４－ブタントリカルボン酸、１，３，６－ヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、プロパントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、エチレンジアミン四酢酸等のポリカルボン酸類、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール等のアルコール類、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，２－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールＡ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ホルムアルデヒドの低分子量重合物、グリセリン、ブタン－１，２，３－トリオール等の等のポリオール類、澱粉、グルコース、セルロース、ヘミセルロース、キシラン、キシロース、キシリトール、ペンタエリスリトール、キチン、キトサン、デキストリン、デキストラン、カルボキシメチルセルロース、アミロペクチン、グリコーゲン等の多糖類、乳酸、２－ヒド

ロキシペンタノイックアシッド、２－ヒドロキシヘキサノイックアシッド、２－ヒドロキシヘプタノイックアシッド、２－ヒドロキシオクタノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－メチルプロパノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－メチルブタノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－エチルブタノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－メチルペンタノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－エチルペンタノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－プロピルペンタノイックアシッド、２－ヒドロキシー２－ブチルペンタノイックアシッド、３－ヒドロキシプロパノイックアシッド、３－ヒドロキシブタノイックアシッド、３－ヒドロキシペンタノイックアシッド、３－ヒドロキシヘキサノイックアシッド、３－ヒドロキシヘプタノイックアシッド、３－ヒドロキシオクタノイックアシッド、３－ヒドロキシー３－メチルブタノイックアシッド、３－ヒドロキシー３－メチルペンタノイックアシッド、３－ヒドロキシー３－エチルペンタノイックアシッド、４－ヒドロキシブタノイックアシッド、４－ヒドロキシペンタノイックアシッド、４－ヒドロキシヘキサノイックアシッド、４－ヒドロキシヘプタノイックアシッド、４ －ヒドロキシオクタノイックアシッド、４－ヒドロキシー４－メチルペンタノイックアシッド、５－ヒドロキシペンタノイックアシッド、ヒドロキシ安息香酸、グリセリン酸、ジグリセリン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等のヒドロキシカルボン酸

類、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、アニリン等のアミン類、ヒドラジン、メチルヒドラジン、モノメチレンジアミン、ジメチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等の多価アミン類、グリシン、（＋）－アラニン、β－アラニン、（－）－アスパラギン、（＋）－アスパラギン酸、（－）－システイン、（＋）－グルタミンサン、（＋）－グルタミン、（－）－ヒドロキシリシン、（－）－ロイシン、（＋）－イソロイシン、（＋）－リシン、（－）－メチオニン、（－）－セリン、（－）－トレオニン、（＋）－バリン、アミノ酪酸、アザセリン、アルギニン、エチオニン等のアミノ酸類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。

不純物の例として、更に、元素周期律表１族のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、２族～１２族に属する元素、１３族のアルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、１４族の錫、鉛、ゲルマニウム、１５族のアンチモン、１６族のテルル等の元素、及び上記元素のイオンが挙げられる。

不純物の例として、更に、上記元素を一種含む化合物等が

挙げられる。このような化合物の例として、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、クロム、亜鉛、鉛、ニッケル、マンガン、鉄、ニオブ、バナジウム、銅、チタン、アルミニウム、ランタン、セリウム、ストロンチウム、コバルト、タングステン、ジルコニウム及びモリブデンからなる群より選ばれる金属のイオンと、上記のカルボン酸、ポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、又はグリコール酸等のカルボキシル基含有化合物のカルボン酸陰イオンとの塩が挙げられる。

不純物の例として、更に、元素周期律表1族のリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、2族～17族に属する元素などから選ばれる元素を2種以上含む化合物が挙げられる。このような化合物の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、クロム、亜鉛、鉛、ニッケル、マンガン、鉄、ニオブ、バナジウム、銅、チタン、アルミニウム、ランタン、セリウム及びストロンチウムからなる群より選ばれる金属イオンと、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、過塩素酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン及びホウ酸イオンからなる群より選ばれるイオンとの塩が挙げられる。

上記の不純物として挙げた化合物は、自己縮合物、又は2

種以上の化合物の縮合物の形で水溶液中に存在している場合もある。また、グリコール酸との縮合物の形で水溶液中に存在している場合もある。

上記の不純物は、グリコール酸水溶液（Ａ）の製造において副生したり（例えば、上記のジグリコール酸や乳酸）、グリコール酸の合成に用いる試薬などに由来したり（例えば、塩化ナトリウム）、グリコール酸水溶液（Ａ）の製造に用いた装置に由来したりする（例えば、ニッケル、クロム、及びチタンなどのイオン）。

グリコール酸水溶液（Ａ）の製造方法について説明する。グリコール酸水溶液（Ａ）の製造方法については特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。たとえば、次の２工程を包含する方法を用いて製造することができる：

（１－ｉ）公知の方法を用いてグリコール酸水溶液を製造する。

（１－ｉｉ）工程（１－ｉ）で製造したグリコール酸水溶液の水分含有率、換算単量体グリコール酸質量比及び単量体グリコール酸含有率を調整することにより、グリコール酸水溶液（Ａ）を製造する。

工程（１－ｉ）について説明する。工程（１－ｉ）の公知の製造方法の例として、化学合成法、及び酵素、酵母、微生物などを用いる発酵法を挙げることができる。これらの方法においては、通常、グリコール酸を製造する際にカルボキシ

ル基及び／又は水酸基を含有する化合物を副生する。

上記の化学合成法の例として、次の方法（ａ）～（ｆ）を挙げることができる：

（ａ）酸触媒の存在下で、ホルムアルデヒド、一酸化炭素及び水から製造する方法（たとえば、日本国特公昭５３－４４４５４号公報、米国特許第２，０３７，６５４号、米国特許第２，１５２，８５２号、米国特許第２，１５３，０６４号を参照）

（ｂ）クロロ酢酸をケン化する方法（たとえば、日本国特開昭６２－７７３４９号公報を参照）、

（ｃ）強アルカリの存在下で、グリオキサールのカニッツァロ反応でグリコール酸塩を製造し、酸を加えてグリコール酸を遊離させる方法（たとえば、Ｈｏｍｏｌｋａ、Ｃｈｅｍ．Ｂｅｒ．、Ｖｏｌ．５４、ｐ．１３９５（１９２１）、Ｓａｌｏｍａａ、Ａｃｔａ　Ｃｈｅｍ．Ｓｃａｎｄ．、Ｖｏｌ．１０、ｐ．３１１（１９５６）を参照）、

（ｄ）エチレングリコールを原料として、一官能基のみを選択的に酸化する方法（たとえば、日本国特公昭６０－１００１６号公報を参照）、

（ｅ）グリコロニトリルを原料として、加水分解により製造する方法（たとえば、米国特許第４，０５４，６０１号を参照）、

（ｆ）シュウ酸の還元により製造する方法（たとえば、Ｐ．

Ｓｅｖｃｉｋ、Ｃｈｅｍｉｃｋｅ　Ｚｖｅｓｔｉ、Ｖｏｌ．２７（３）、ｐ．３０６（１９７３）を参照）。

上記の方法（ａ）～（ｆ）においては、グリコール酸は水溶液の形で得られる。なお、方法（ｄ）及び（ｅ）は上記の発酵法でも可能である。方法（ｄ）、方法（ｅ）を発酵法で行う場合の例として、それぞれ、日本国特開平１０－１７４５９３号公報、日本国特開平９－２８３９０号公報に記載の方法を挙げることができる。

いずれの方法によるグリコール酸水溶液も市販のものを用いることができるが、方法（ａ）及び（ｂ）で製造されるグリコール酸水溶液が、入手が容易であるために好ましく用いられ、より好ましくは、方法（ａ）で製造されたグリコール酸水溶液が用いられる。また、上記の方法で得られるグリコール酸水溶液は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、グリコール酸水溶液中に不溶性の不純物（ゴミ、埃など）がある場合には、除去しておくことが好ましい。不溶性の不純物は公知の方法で除去できる。公知の除去方法の例として、濾過、沈降分離、遠心分離及び浮上分離などの方法を挙げることができる。これらの除去方法は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。濾過方法の例として、定圧濾過、定速濾過、変圧変速濾過、非１次元濾過、清澄濾過、濾材濾過を挙げることができる。これらの

濾過方法は、単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。上記の濾過方法は、回分式、連続式のどちらで行ってもよい。

工程（１－ii）について説明する。工程（１－ii）においては、工程（１－ｉ）で製造したグリコール酸水溶液の水分含有率、換算単量体グリコール酸質量比及び単量体グリコール酸含有率を調整することにより、グリコール酸水溶液（Ａ）を製造する。上記特性の調整方法については特に限定はない。

たとえば、換算単量体グリコール酸質量比及び単量体グリコール酸含有率がそれぞれ上記特性（ｂ）、（ｃ）における上限より高い場合には、水で希釈し、必要に応じて常圧下、減圧下或いは加圧下で加熱処理することにより、グリコール酸水溶液（Ａ）を得ることができる。加熱処理する際の温度は、通常５５～２５０℃、好ましくは７０～２００℃、さらに好ましくは８０～１７０℃である。また、加熱処理する際の圧力は、通常１０１ｋＰａ（常圧）～５，０００ｋＰａ、好ましくは１０１ｋＰａ（常圧）～１，６００ｋＰａ、さらに好ましくは１０１ｋＰａ（常圧）～７９０ｋＰａである。加熱処理する時間は、加熱処理温度、加熱処理圧力、加熱処理するグリコール酸水溶液の組成、希釈するために添加する水の量、所望のグリコール酸水溶液（Ａ）の水分含有率、換算単量体グリコール酸質量比及び単量体グリコール酸含有率

の値等によっても異なるが、加水分解速度を考慮して１秒～５０時間の範囲から適宜設定される。

一方、換算単量体グリコール酸質量比及び単量体グリコール酸含有率がそれぞれ上記特性（ｂ）、（ｃ）における下限より低い場合には、常圧下、減圧下または加圧下で脱水濃縮することにより、グリコール酸水溶液（Ａ）を得ることができる。上記の脱水濃縮の温度は、通常５５～２５０℃、好ましくは７０～２００℃、更に好ましくは８０～１７０℃である。また、脱水濃縮する際の圧力は、通常０．００１～４，０００ｋＰａ、好ましくは０．１～１，６００ｋＰａ、さらに好ましくは０．５～７９０ｋＰａである。脱水濃縮の時間は、脱水濃縮に用いる装置の形状、脱水濃縮の温度、脱水濃縮の圧力、加熱処理するグリコール酸水溶液の組成、所望のグリコール酸水溶液（Ａ）の水分含有率、換算単量体グリコール酸質量比及び単量体グリコール酸含有率の値等にもよって異なるが、水の抜き出し速度や縮合反応速度を考慮して、１秒～５０時間の範囲から適宜決定される。

次に、本発明の方法の工程（２）について説明する。工程（２）においては、工程（１）で製造したグリコール酸水溶液（Ａ）からグリコール酸結晶を析出させる。結晶を析出させる方法については特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。たとえば、グリコール酸水溶液（Ａ）を撹拌下または静置条件下で冷却することにより、グリコール酸結晶

を析出させることができる。また、結晶の析出は回分式で行ってもよいし、連続式で行ってもよく、これらの組み合わせであってもよい。

工程（２）において用いる晶析装置には限定はなく、公知の装置を用いることができる。公知の晶析装置の例として、「別冊化学工業３２－５　化学装置設計・操作シリーズＮｏ．３、改訂　晶析」（日本国化学工業社、１９８８年）の７５～１２２頁に記載の、回分式撹拌晶析装置、単缶式真空冷却晶析器、スウェンソンウォーカー晶析器、カランドリア型装置、リングエレメント型装置、Ｃｒｙｓｔａｌ－Ｏｓｌｏ型晶析装置、Ｄ．Ｔ．Ｂ．型晶析装置、Ｄ．Ｐ．型晶析装置、二段製粒ＤＰ型晶析装置、タービュレンス型晶析装置、逆円錐型晶析装置、パルスコラム冷却晶析装置、空気吹き込み式晶析装置、回転ドラム型晶析装置、冷媒の気化熱を利用する晶析装置、濡れ壁蒸発晶析装置、多段式冷却晶析器、竪型多段晶析装置、圧力晶析装置等が挙げられる。更には、撹拌機を有しない竪型、横型若しくは斜め型の槽又は塔等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの装置を使用するに際しては、必要に応じて、伝熱面を通しての加熱や、潜熱を利用する蒸発冷却式や、伝熱面を通しての冷却式等の冷却を行うことができる。

以下、上記の装置について説明する。

回分式撹拌晶析装置は、撹拌翼、温度調節用媒体等を通すコイル、又はジャケットを有するものであり、適当な温度条件下で撹拌することにより結晶を析出させる装置である。

単缶式真空冷却晶析器は、槽下部に撹拌翼を有し、減圧とすることにより蒸発潜熱で冷却し、結晶を析出させる装置である。

スウェンソンウォーカー晶析器は、外部に温度調節用媒体を通すジャケットを備えた樋型の槽の内部に螺旋型の撹拌器を備えた装置であり、伝熱面を通して溶液の温度を調節し、撹拌することにより結晶を析出させる装置である。

カランドリア型装置は、晶析装置本体内に撹拌器とカランドリア型熱交換器とを備えた晶析装置であり、供給された溶液を熱交換器で温度調節して結晶を析出させる装置である。

リングエレメント型装置は、晶析装置本体内に撹拌器とリングエレメント型熱交換器を備えた晶析装置であり、供給された溶液を熱交換器で温度調節して結晶を析出させる装置である。

Ｃｒｙｓｔａｌ－Ｏｓｌｏ型晶析装置は、分級流動層型装置であり、蒸発部と結晶成長部とからなり、蒸発部で得られた溶液を下降管を通して結晶成長部に送り、結晶を析出させる装置である。

Ｄ．Ｔ．Ｂ．型晶析装置は、装置本体内にドラフトチューブ及び撹拌翼を有するものであり、温度調節された溶液を装

置内に供給し、結晶を装置内で析出或いは成長させながら循環し、分級する装置である。

Ｄ．Ｐ．型晶析装置は、Ｄ．Ｔ．Ｂ．型晶析装置の改良型であり、ドラフトチューブの外側にも撹拌翼をつけ、低回転でも十分に系内の循環ができるような形式である。

二段整粒Ｄ．Ｐ．型晶析装置は、上記Ｄ．Ｐ．型晶析装置の改良型である。

タービュレンス型晶析装置は、上記Ｄ．Ｔ．Ｂ．型晶析装置の改良型である。溶液が下部から導入され、一次循環流と混合されて上部へ上昇し、蒸発部に導かれた後、断熱冷却された溶液がチューブ間を循環しつつ結晶を析出或いは成長させる装置である。

逆円錐型晶析装置は、上記Ｃｒｙｓｔａｌ－Ｏｓｌｏ型晶析装置の改良型である。装置内の空隙率の分布をなくし、装置内結晶の平均懸濁密度を大きくした装置である。

パルスコラム冷却晶析装置は、内部に冷却管が設けられた晶析装置であり、当該冷却管へのスケール付着を防ぐために、パルスを利用した装置である。

空気吹き込み式晶析装置は、槽内の循環を撹拌機或いは循環ポンプにより行うのではなく、空気を吹き込む形式で行う装置である。

回転ドラム型晶析装置は、槽と回転ドラムとを有する装置である。回転ドラムの内部に連続的に温度調節用媒体を送る

ことで、回転ドラムの伝熱面に付着した溶液を温度調節することにより結晶を析出させる装置である。

冷媒の気化熱を利用する晶析装置は、冷媒としてたとえば石油系炭化水素を溶液中に噴出させて、その気化熱を利用して溶液を冷却し、結晶を析出させる装置である。

濡れ壁蒸発晶析装置は、水平に置かれた管に、溶液を噴出すると共に、ブロワーから温度調節された空気を吹き込むことによって、結晶を析出させる装置である。

多段式冷却晶析装置は、多段に仕切られた単位槽からなる装置であり、溶液或いはスラリーを各槽に順次連続的に移送しつつ晶析を行う装置である。

竪型多段晶析装置は、多段式冷却晶析装置の竪型構造の装置であり、多段に仕切られた単位槽からなる装置であって、溶液或いはスラリーを各槽に順次連続的に移送しつつ晶析を行う装置である。

圧力晶析装置は、溶液を断熱的に加圧することによって固液状態を変化させて結晶を析出させる装置である。

グリコール酸結晶を析出させる際の温度は、グリコール酸水溶液（Ａ）の組成によっても異なるが、好ましくは－３０～５０℃、より好ましくは－１５～４０℃、最も好ましくは－１０～３０℃の範囲である。温度が－３０℃未満である場合には、過冷却された溶液が凍結又は凝固により固化する場合がある。一方、温度が５０℃を超える場合には、結晶化が

緩慢であり、且つ、得られる結晶収率が低下する傾向にある。

なお、結晶を析出させる際の温度は、結晶析出中、一定である必要はない。たとえば、－３０～５０℃の温度範囲で結晶析出を行う場合、－３０～５０℃の温度範囲で徐々に温度を上昇させてもよいし低下させてもよい。更に、上記の温度範囲内で昇温と冷却を繰り返し行なっても良い。

結晶を析出させる際の雰囲気には特に限定はない。例えば、空気下または空気流通下、不活性ガス雰囲気下または不活性ガス流通下で行うことが可能である。不活性ガスの例として、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素、低級炭化水素が挙げられる。これらのガスは、単独で用いてもよいし、２種以上の混合ガスとして用いてもよい。

結晶を析出させる時間は、結晶の析出が十分に進行する程度の時間であれば特に限定はなく、通常１分～５０時間、好ましくは２分～１０時間、さらに好ましくは３分～３時間の範囲である。

グリコール酸水溶液（Ａ）からのグリコール酸結晶の析出は、種結晶としてのグリコール酸結晶の存在下で行うことが好ましい。これにより、グリコール酸の結晶化を誘発させることができる。

種結晶としてのグリコール酸結晶の純度は、高ければ高い程よく、上記の純度で表して、通常９９質量％以上、好まし

くは９９．５質量％以上、より好ましくは９９．８質量％以上である。

種結晶としてのグリコール酸結晶の量は、結晶化を誘発する量であれば特に制限はないが、グリコール酸水溶液（Ａ）１ｋｇ当たり、通常０．００１～１００ｇ、好ましくは０．０１～５０ｇ、さらに好ましくは０．１～２０ｇである。

工程（２）において、グリコール酸結晶は水溶液中に析出し、グリコール酸結晶が水溶液中に分散したスラリーが得られる。

次に工程（３）について説明する。工程（３）においては、析出したグリコール酸結晶をグリコール酸水溶液（Ａ）から分離する、即ち、上記スラリーを固液分離する。固液分離は、連続式又は回分式、或いはこれらの組み合わせで行うことが可能である。

固液分離法には特に限定がなく、公知の方法を用いることができる。公知の方法の例として、減圧（真空）濾過、加圧濾過、遠心濾過、沈降分離等が挙げられ、更に、通気脱水や圧搾等を組み合わせて行うことが可能である。これらの方法は、単独、又は組み合わせて行ってもよい。

工程（３）において分離されたグリコール酸結晶が水分を含んでいる場合には、乾燥し、水分が十分に除去された、高純度のグリコール酸結晶を得ることができる。なお、グリコール酸結晶が水分を含んでいる場合であっても、高分子量樹

脂製造用原料として用いることができる。

本発明において、分離されたグリコール酸結晶を乾燥してもよい。乾燥方法には特に限定はないが、通常、グリコール酸の融点までの温度範囲において、常圧下、減圧下、加圧下またはガス流通下で行う。これらの方法は、組み合わせて行うことができる。グリコール酸結晶を乾燥する際の雰囲気には特に限定はなく、例えば、空気下や、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、二酸化炭素、低級炭化水素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが可能である。これらのガスは、単独で用いてもよいし、２種以上の混合ガスとして用いてもよい。

上記の本発明の方法により、高純度のグリコール酸結晶が得られる。しかし、工程（３）の後、且つ乾燥の前に、洗浄液を用いてグリコール酸結晶のケークから母液等の残留物を徹底除去しておくと、得られるグリコール酸結晶の純度をさらに高めることができるので、好ましい。なお、工程（３）における固液分離中のグリコール酸結晶のケークを、洗浄液を用いて洗浄してもよい。さらに、工程（３）に次いで乾燥を行った後に、洗浄液を用いて洗浄し、工程（３）に記載した固液分離法と同様の方法で固液分離した後、再度、上記の乾燥を行うこともできる。

洗浄液の例としては、０℃を越え５℃以下の冷水や、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、

１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール等の炭素数１～５のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、グリコール酸水溶液を挙げることができる。これらのうち、使用溶剤の無害性、及び洗浄後の液のリサイクル性、回収結晶収率の低下の抑制などの観点から、グリコール酸水溶液が好ましい。

以下、洗浄液としてグリコール酸水溶液を用いる場合、即ち、工程（３）の後にさらに次の工程：

（４）分離したグリコール酸結晶をグリコール酸水溶液（Ｂ）で洗浄する工程

を行う場合について説明する。

グリコール酸水溶液（Ｂ）としては、単量体グリコール酸、及び場合によってはグリコール酸縮合物を含有し、且つ次の式（Ｉ）及び（ＩＩ）：

$$0.0055\times T+0.3 \leqq W \leqq 0.0072\times T+0.8 \qquad (I)$$

$$-5 \leqq T \leqq 70 \qquad (II)$$

（式中、

Ｗは、該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液（Ｂ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比を表し、

Ｔは該グリコール酸水溶液（Ｂ）の温度（℃）を表す。）を満足するものであることが好ましい。

換算単量体グリコール酸質量比Ｗが０．００５５×Ｔ＋０．３未満である場合には、得られるグリコール酸結晶の収率が低下する傾向がある。一方、換算単量体グリコール酸質量比Ｗが０．００７２×Ｔ＋０．８を越える場合には、貯蔵中、移送中に結晶が析出しやすくなる。

温度Ｔは、０～６５℃の範囲にあることがより好ましく、２５～６０℃の範囲にあることがさらに好ましい。

温度Ｔが－５℃未満である場合には、洗浄効果が小さくなる。一方、温度Ｔが７０℃を越える場合には、換算単量体グリコール酸質量比Ｗが著しく高くなり、洗浄のために使用するグリコール酸量が多大となってしまい、好ましくない。

なお、温度Ｔ及び換算単量体グリコール酸質量比Ｗは洗浄中一定である必要はなく、洗浄中の任意の時刻において上記式（Ｉ）及び（ＩＩ）を満足していればよい。したがって、洗浄中に温度Ｔを徐々に上昇させてもよいし、低下させてもよい。更に、昇温と冷却を繰り返し行なってもよい。

また、グリコール酸水溶液（Ｂ）としては、不純物の量が少ないものを用いることが好ましい。具体的には、該水溶液中の単量体グリコール酸及び該水溶液中のグリコール酸縮合物の成分単量体グリコール酸の合計の該水溶液の水以外の成分に対する質量比の大きいものを用いることが好ましい。具

体的には、上記質量比は０．９９５以上が好ましく、０．９９８以上がより好ましく、０．９９９以上が特に好ましい。上記質量比は大きいほど好ましい。

グリコール酸水溶液（Ｂ）の量は、水溶液（Ｂ）を用いる温度において、グリコール酸水溶液（Ａ）１ｋｇに対し、通常０．０００１～４リットル、好ましくは０．００５～２．５リットル、さらに好ましくは０．０１～１．５リットルである。ただし、上記の量は、グリコール酸水溶液（Ｂ）を複数回に分けて用いる場合には、用いたグリコール酸水溶液（Ｂ）の総量を意味する。

工程（４）において、洗浄の方法については特に限定はなく、公知の洗浄方法を用いることにより、残留物を除去することができる。公知の洗浄方法の例として、洗浄液をグリコール酸結晶のケークへ透過させて、空隙、たとえば結晶間の空隙に残留する濾液を除去する置換洗浄法、洗浄液を用いてグリコール酸結晶のケークをスラリー化し、再度固液分離するケーク洗浄法が挙げられる。更に、発汗作用と洗浄作用とによって結晶を精製する方法［例えば、「別冊化学工業３２－５　化学装置設計・操作シリーズＮｏ．３、改訂　晶析」（日本国化学工業社、１９８８年）の９９～１００頁に記載のＫ．Ｃ．Ｐ．連続精製装置を用いる方法］等が挙げられる。これらの方法は、単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。

なお、上記の除去方法は、グリコール酸水溶液（Ｂ）の代わりにグリコール酸水溶液以外の上記の洗浄液を用いる場合にも適用できる。

上記のように、洗浄は固液分離中のグリコール酸結晶のケークに対して行うこともできる。この場合、洗浄液としては上記のものを用いることができ、除去方法としては工程（４）の説明において述べた方法を用いることができる。

また、洗浄は、工程（３）に次いで乾燥を行った後に得られたグリコール酸結晶に対しても行うことができる。この場合にも、洗浄液としては上記のものを用いることができ、除去方法としては工程（４）の説明においてグリコール酸結晶のケークに対して述べた方法を用いることができる。

洗浄液を使用して残留物の除去を行う場合には、望むなら、除去操作を複数回行っても良い。その際、固液分離を組み合わせて行うことが好ましい。

なお、上記の洗浄液としてグリコール酸水溶液を用いる場合には、洗浄後に固液分離によって回収された洗浄液の一部又は全部を、グリコール酸水溶液（Ａ）を製造するための原料として、或いは、洗浄液としてリサイクルすると、グリコール酸の利用効率を向上させることが可能であるため、好ましい。

また、グリコール酸結晶を分離した母液の一部又は全部を、グリコール酸水溶液（Ａ）を製造するための原料としてリサ

イクルすると、グリコール酸の利用効率を向上させることが可能であるため、好ましい。

母液のリサイクル方法には特に限定はない。例えば、母液をそのまま用いてもよいし、濃縮して用いてもよい。さらに、母液の一部又は全部に対して、新たなグリコール酸水溶液を追加してリサイクルしてもよい。

例えば、母液がグリコール酸水溶液（Ａ）の特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を満たす場合には、母液をそのまま用いてもよいし、特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を満たすように維持しながら、加熱処理或いは脱水濃縮を行った後に、用いることもできる。必要に応じて、加熱処理の前後或いは脱水濃縮の後で、水で希釈してもよい。一方、母液が本発明のグリコール酸水溶液（Ａ）の特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）の少なくとも１つを満たさない場合、上記工程（１－ｉｉ）の説明において述べた方法を用いて特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）が満たされるように調整してから用いることができる。

更に、母液の一部又は全部に対して、新たなグリコール酸水溶液を追加してリサイクルしてもよい。この際、母液の一部又は全部に新たなグリコール酸水溶液を追加して得られたグリコール酸水溶液がグリコール酸水溶液（Ａ）の特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を満たす場合には、母液をそのまま用いてもよいし、特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）を満たすように維持しながら、加熱処理或いは脱水濃縮を行った後に、用

いることもできる。必要に応じて、加熱処理の前後或いは脱水濃縮の後で、水で希釈してもよい。一方、母液の一部又は全部に新たなグリコール酸水溶液を追加して得られたグリコール酸水溶液がグリコール酸水溶液（Ａ）の特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）の少なくとも１つを満たさない場合、上記工程（１－ｉｉ）の説明において述べた方法を用いて特性（ａ）、（ｂ）、（ｃ）が満たされるように調整してから用いることができる。

グリコール酸水溶液（Ａ）の製造工程、上記工程（１）～（４）で用いる装置の材質には特に限定はないが、通常、ガラス、ステンレススチール、カーボンスチール、ニッケル、ハステロイ、チタン、クロム、ジルコニウム、タンタル、その他合金やセラミック等から選ばれる。望むならば、材質の表面はメッキ、ライニング、不動態処理等の処理がなされていてもよい。

本発明の方法によって得られる高純度のグリコール酸結晶は、化粧品、染毛剤、シャンプー、洗浄剤（家庭用洗浄剤、工業用洗浄剤など）、金属処理剤、皮なめし剤等の成分として用いられるだけでなく、化成品合成原料、樹脂製造用原料（特に高分子量樹脂製造用原料）等としても用いられる。

たとえば、上記高純度グリコール酸結晶を用いて、グリコリドを合成することができる。合成方法については特に限定はなく、日本国特開２０００－１１９２６９号公報、日本国

特開２００２－１１４７７５号公報などに記載された方法を適用することができる。

また、上記高純度グリコール酸結晶を用いて、重量平均分子量が１５万以上の、グリコール酸ホモポリマー樹脂やグリコール酸共重合体樹脂を製造することができる。このような高分子量樹脂を製造する方法については特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。たとえば、上記高純度グリコール酸結晶と乳酸とを用いて重量平均分子量が１５万以上のグリコール酸－乳酸共重合体を製造する方法として、日本国特開２００２－２９３９０５号公報に記載された方法を挙げることができる。

なお、もちろん、上記高純度グリコール酸結晶を、重量平均分子量が１５万未満の、グリコール酸ホモポリマー樹脂やグリコール酸共重合体樹脂を製造するための原料として用いることもできる。その方法については特に限定はなく、公知の方法を用いることができる。

本発明において、重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって求める。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明を製造例、実施例及び比較例により具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

製造例、実施例及び比較例における測定及び算出は次の方法で行った。

（１）グリコール酸水溶液の水分含有率

カールフィッシャー水分測定装置（日本国三菱化学（株）製ＭＯＩＳＴＵＲＥＭＥＴＥＲ（登録商標）ＣＡ－０５）を用い、以下のように求める。

約０．２ｇのグリコール酸水溶液を秤量した後、測定試薬（日本国三菱化学（株）製アクアミクロン（登録商標）ＡＫＳ）に投入し、グリコール酸水溶液の水分含有率を測定する。

（２）グリコール酸水溶液の換算単量体グリコール酸質量比及び不純物含有率

５０ｍｌのメスフラスコに、約５ｇのグリコール酸水溶液（以下、「原液」と称する）を秤量採取し、２０ｍｌの８Ｎ－ＮａＯＨ水溶液を加えて１０時間保持することにより、水溶液中のグリコール酸縮合物の加水分解を行なう。その後、濃塩酸（日本国和光純薬試薬３５～３７％塩酸）１２．５ｍｌを添加して酸性とし、さらに蒸留水で５０ｍｌに希釈する

ことにより、サンプル溶液を得る。このサンプル溶液を、高速液体クロマトグラフィーにより、下記の測定条件にて分析する。

＜高速液体クロマトグラフィー測定条件＞

カラム：日本国昭和電工（株）製ＲＳｐａｋ（登録商）ＫＣ－８１１を２本直列で接続したものからなる

カラム温度：４０℃

溶離液：０．７５質量％の燐酸水溶液

溶離液流量：１ｍｌ／分

検出器：ＵＶディテクター（検出波長２１０ｎｍ）

ＵＶディテクター（波長２１０ｎｍ）にて検出された、単量体グリコール酸及び不純物としての有機化合物（たとえば、ジグリコール酸）のピークエリアカウント数を測定する。

別途作成したグリコール酸の検量線を用いて、上記のグリコール酸のピークエリアカウント数から、サンプル溶液中の単量体グリコール酸の質量を算出する。原液の換算単量体グリコール酸質量比は、原液に対する、サンプル溶液中の単量体グリコール酸の質量比として表される。

また、別途作成した不純物としての有機化合物（たとえば、ジグリコール酸）の検量線を用いて、上記の不純物としての

有機化合物（たとえば、ジグリコール酸）のピークエリアカウント数から、サンプル溶液中の不純物としての有機化合物（たとえば、ジグリコール酸）の質量を算出する。不純物含有率は、原液に対する、サンプル溶液中の不純物の質量％として表される。不純物としての有機化合物が複数種類ある場合には、不純物の総量は各不純物についての不純物含有率の総和として表される。

なお、実施例１～８、及び比較例１～６で用いたグリコール酸水溶液は無機物を実質的に含有しないので、無機物の量の測定は行わなかったが、実施例９で用いたグリコール酸水溶液は無機不純物として塩化ナトリウムを含有しているので、塩化ナトリウムの量を、下記の方法で測定して、塩化ナトリウムの量と上記の有機化合物の量との総和に基づいて不純物含有率を求めた。

（３）グリコール酸水溶液中のナトリウムイオン含有率

２００ｍｌのメスフラスコに、約５ｇのグリコール酸水溶液（以下、「原液」と称する）を秤量採取し、蒸留水を加えて２００ｍｌに希釈し、サンプル水溶液を得る。このサンプル水溶液を、イオンクロマトグラフィーにより、下記の測定条件にて分析する。

＜イオンクロマトグラフィー測定条件＞

装置：日本国東ソー（株）製　８０２０シリーズ

カラム：日本国東ソー（株）製　ＴＳＫｇｅｌ　ＩＣ－Ｃａｔｉｏｎ

カラム温度：４０℃

溶離液：２ｍｍｏｌ　硝酸水溶液

溶離液流量：０．５ｍｌ／分

検出器：日本国東ソー（株）製　ＣＭ－８０２０　電導度計

電導度計にて検出されたナトリウムイオンのピークのエリアカウント数を測定する。

別途作成したナトリウムイオンの検量線を用いて、上記のナトリウムイオンのピークエリアのカウント数から、サンプル水溶液中のナトリウムイオンの質量を算出する。原液のナトリウムイオン含有率は、原液に対する、サンプル水溶液中のナトリウムイオンの質量％として表される。

（４）グリコール酸水溶液中の塩素イオン含有率

２００ｍｌのメスフラスコに、約５ｇのグリコール酸水溶液（以下、「原液」と称する）を秤量採取し、蒸留水を加えて２００ｍｌに希釈し、サンプル水溶液を得る。このサンプル水溶液を、イオンクロマトグラフィーにより、下記の測定

条件にて分析する。

＜イオンクロマトグラフィー測定条件＞

装置：日本国東ソー（株）製　８０２０シリーズ

カラム：日本国東ソー（株）製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＩＣ－Ａｎｉｏｎ－ＰＷＸＬ　ＰＥＥＫ

カラム温度：４０℃

溶離液：日本国東ソー（株）製　ＴＳＫｅｌｕｅｎｔ　ＩＣ－Ａｎｉｏｎ－Ａ

溶離液流量：０．８ｍｌ／分

検出器：日本国東ソー（株）製　ＣＭ－８０２０　電導度計

電導度計にて検出された塩素イオンのピークのエリアカウント数を測定する。

別途作成した塩素イオンの検量線を用いて、上記の塩素イオンのピークエリアのカウント数から、サンプル水溶液中の塩素イオンの質量を算出する。原液の塩素イオン含有率は、原液に対する、サンプル水溶液中の塩素イオンの質量％として表される。

（５）グリコール酸水溶液中の塩化ナトリウム含有率

グリコール酸水溶液中の塩化ナトリウム含有率は次の式に

よって求める。

グリコール酸水溶液中の塩化ナトリウム含有率（質量％）
＝グリコール酸水溶液中のナトリウムイオン含有率
＋グリコール酸水溶液中の塩素イオンの含有率

（６）グリコール酸水溶液の単量体グリコール酸含有率

５０ｍｌのメスフラスコに、約０．５ｇのグリコール酸水溶液（以下、「原液」と称する）を秤量採取し、更に、内部標準としてｎ－ドデカンを０．１ｇ秤量添加後、脱水ピリジンで５０ｍｌに希釈する。希釈溶液を１ｍｌのＮ，Ｏ－ビストリメチルシリルアセトアミドに０．３ｍｌ添加した後、室温にて１時間放置することにより、サンプル溶液を得る。このサンプル溶液を、ガスクロマトグラフィーにより、下記の測定条件にて分析する。

＜ガスクロマトグラフィー測定条件＞

カラム：米国Ｊ＆Ｗ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ（株）製　商品名　ＤＢ－１、長さ３０ｍ、内径０．２５ｍｍ、液膜１μｍ

キャリアーガス：ヘリウム

検出器：水素炎イオン化検出器

インジェクション温度：２５０℃

検出器温度：３００℃

昇温条件：５０℃から１００℃まで１０℃／ｍｉｎで昇温した後１０分保持し、次いで、２５０℃まで１０℃／ｍｉｎで昇温し、１５分間保持する。

上記のガスクロマトグラフィー分析によって、内部標準として用いたｎ－ドデカンと単量体グリコール酸のシリル化物とのピークエリア比を得る。

別途、上記ピークエリア比と、上記ｎ－ドデカンと上記シリル化物との濃度比との関係を表す検量線を作成する。この検量線を用いて、上記のピークエリア比から、サンプル溶液中の単量体グリコール酸のシリル化物の濃度を求め、これを単量体グリコール酸の質量に換算する。原液の単量体グリコール酸含有率は、原液に対する、サンプル溶液中の単量体グリコール酸の質量％として表される。

（７）グリコール酸結晶の不純物含有率及び純度

５０ｍｌのメスフラスコに、乾燥したグリコール酸結晶４ｇを秤量採取し、室温で２０ｍｌの８Ｎ－ＮａＯＨ水溶液１０ｍｌにて５時間加水分解する。濃塩酸（日本国和光純薬試薬３５～３７％塩酸）１２．５ｍｌを添加して酸性とし、蒸留水で５０ｍｌに希釈することにより、サンプル溶液を得る。このサンプル溶液を、高速液体クロマトグラフィーにより、

下記の測定条件にて分析する。

＜高速液体クロマトグラフィー測定条件＞

カラム：日本国昭和電工（株）製ＲＳｐａｋ（登録商標）ＫＣ－８１１を２本直列で接続したものからなる

カラム温度：４０℃

溶離液：０．７５質量％の燐酸水溶液

溶離液流量：１ｍｌ／分

検出器：ＵＶディテクター（検出波長２１０ｎｍ）

ＵＶディテクター（波長２１０ｎｍ）にて検出された、不純物としての有機化合物のピークエリアカウント数を測定する。

別途作成した不純物としての有機化合物の検量線を用いて、上記の有機化合物のピークエリアカウント数から、サンプル溶液中の不純物としての有機化合物の質量を算出する。不純物含有率は、グリコール酸結晶に対する、サンプル溶液中の不純物の質量％として表される。不純物が複数種類ある場合には、不純物の総量は各不純物についての不純物含有率の総和として表される。

なお、実施例１～８、及び比較例１～６で用いたグリコール酸水溶液は無機物を実質的に含有しないので、無機物の量

の測定は行わなかったが、実施例９で用いたグリコール酸水溶液は無機不純物として塩化ナトリウムを含有しているので、塩化ナトリウムの量を、下記の方法で測定して、塩化ナトリウムの量と上記の有機化合物の量との総和に基づいて不純物含有率を求めた。

グリコール酸結晶の純度（質量％）は次の式で定義される。

グリコール酸結晶の純度（質量％）
＝１００－（グリコール酸結晶の不純物含有率）

なお、不純物である塩化ナトリウムの含有率は、後述の方法で求める。

（８）グリコール酸結晶中のナトリウムイオン含有率

５０ｍｌのメスフラスコに、約５ｇのグリコール酸結晶を秤量採取し、蒸留水で溶解した後、更に蒸留水を加えて５０ｍｌに希釈し、サンプル水溶液を得る。このサンプル水溶液を、イオンクロマトグラフィーにより、下記の測定条件にて分析する。

＜イオンクロマトグラフィー測定条件＞

装置：日本国東ソー（株）製　８０２０シリーズ

カラム：日本国東ソー（株）製　ＴＳＫｇｅｌ　ＩＣ－Ｃａｔｉｏｎ

カラム温度：４０℃

溶離液：２ｍｍｏｌ　硝酸水溶液

溶離液流量：０．５ｍｌ／分

検出器：日本国東ソー（株）製　ＣＭ－８０２０　電導度計

電導度計にて検出されたナトリウムイオンのピークのエリアカウント数を測定する。

別途作成したナトリウムイオンの検量線を用いて、上記のナトリウムイオンのピークエリアのカウント数から、サンプル水溶液中のナトリウムイオンの質量を算出する。グリコール酸結晶中のナトリウムイオン含有率は、グリコール酸結晶に対する、サンプル水溶液中のナトリウムイオンの濃度（質量％）として表される。

（９）グリコール酸結晶中の塩素イオン含有率

５０ｍｌのメスフラスコに、約５ｇのグリコール酸結晶を秤量採取し、蒸留水を加えて５０ｍｌに希釈し、サンプル水溶液を得る。このサンプル水溶液を、イオンクロマトグラフィーにより、下記の測定条件にて分析する。

＜イオンクロマトグラフィー測定条件＞

装置：日本国東ソー（株）製　８０２０シリーズ

カラム：日本国東ソー（株）製　ＴＳＫｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＩＣ－Ａｎｉｏｎ－ＰＷＸＬ　ＰＥＥＫ

カラム温度：４０℃

溶離液：日本国東ソー（株）製　ＴＳＫｅｌｕｅｎｔ　ＩＣ－Ａｎｉｏｎ－Ａ

溶離液流量：０．８ｍｌ／分

検出器：日本国東ソー（株）製　ＣＭ－８０２０　電導度計

電導度計にて検出された塩素イオンのピークのエリアカウント数を測定する。

別途作成した塩素イオンの検量線を用いて、上記の塩素イオンのピークエリアのカウント数から、サンプル水溶液中の塩素イオンの質量を算出する。グリコール酸結晶中の塩素イオン含有率は、グリコール酸結晶に対する、サンプル水溶液中の塩素イオンの濃度（質量％）として表される。

（１０）グリコール酸結晶中の塩化ナトリウム含有率

グリコール酸結晶中の塩化ナトリウム含有率（質量％）は次の式によって求める。

グリコール酸結晶中の塩化ナトリウム含有率（質量％）

＝グリコール酸結晶中のナトリウムイオン含有率
＋グリコール酸結晶中の塩素イオンの含有率

（１１）得られたグリコール酸結晶の収率

得られたグリコール酸結晶の収率は、次の式によって求める。

$$\text{グリコール酸結晶の収率（質量％）} = \frac{\text{得られたグリコール酸 結晶の質量}}{\text{（グリコール酸水溶液 の質量）} \times \text{（換算単量体グリコール酸質量比）}} \times 100$$

（１２）重合体の重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）分析装置を用い、以下のように求める。

８０ｍＭのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解したヘキサフルオロイソプロパノールを溶離液とし、カラム温度４０℃、溶離液流量１ｍｌ／分の条件下でカラム（カラム構成は、日本国東ソー（株）製Ｔｓｋｇｅｌ（登録商標）Ｇ５０００Ｈ－ＨＲ、及び日本国東ソー社製Ｔｓｋｇｅｌ（登録商標）Ｇ３０００Ｈ－ＨＲの各１本ずつの直列からなる）を通し、分子量１，５７７，０００、６８５，０００、３３３，０００、１００，２５０、６２，６００、２４，３００、１２，７００、４，７００、１，６８０の分子量既知の単分散ポリメタ

クリル酸メチル標準物質のＲＩ検出による溶出時間から求めた検量線を予め作成し、その溶出時間から重量平均分子量を算出する。

（１３）重合体（結晶プレポリマー）の融解ピーク温度

ＪＩＳ Ｋ７１２１に準じ、米国パーキンエルマー（株）製のＤＳＣ－７を用い、重合体（結晶プレポリマー）を－２０℃から２５０℃まで１０℃／分の昇温速度で昇温させて得られるＤＳＣ曲線より求める。得られた結晶プレポリマーの融解ピーク温度に基づいて、結晶プレポリマーを固相重合する際の重合温度を決定する。

製造例１（グリコール酸水溶液１の製造）

市販のグリコール酸水溶液（米国デュポン社製、ＧＬＹＣＯＬＩＣ ＡＣＩＤ ７０％ ＳＯＬＵＴＩＯＮ－ＴＥＣＨＮＩＣＡＬ）の組成を調整することにより、本発明で用いるグリコール酸水溶液（Ａ）の要件を満たすグリコール酸水溶液１を得た。

上記の市販のグリコール酸水溶液は、水分含有率が３１質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．６９であり、不純物として、ジグリコール酸を１．２質量％、メトキシ酢酸を０．８質量％、ギ酸を０．４質量％含んでいた。

この市販のグリコール酸水溶液を、窒素気流下にて常圧条

件下、１１０～１１３℃にて５０分間脱水濃縮することにより、水分含有率が１８質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．８３、単量体グリコール酸含有率が５４．５質量％、不純物として、ジグリコール酸を１．５質量％、メトキシ酢酸を０．８質量％、ギ酸を０．３質量％含有するグリコール酸水溶液１を製造した。

製造例２（グリコール酸水溶液２の製造）

製造例１で用いたものと同様の市販のグリコール酸水溶液の組成を調整することにより、本発明で用いるグリコール酸水溶液（Ａ）の要件を満たすグリコール酸水溶液２を得た。具体的には、上記の市販のグリコール酸水溶液を、窒素気流下にて減圧条件下（圧力：１６ｋＰａ）、７５℃にて５０分間脱水濃縮することにより、水分含有率が１３質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．９１、単量体グリコール酸含有率が５２質量％、不純物として、ジグリコール酸を１．７質量％、メトキシ酢酸を１．０質量％、ギ酸を０．２質量％含有するグリコール酸水溶液２を製造した。

製造例３（グリコール酸水溶液３の製造）

製造例１で用いたものと同様の市販のグリコール酸水溶液の組成を調整することにより、本発明で用いるグリコール酸水溶液（Ａ）の要件を満たすグリコール酸水溶液３を得た。

具体的には、上記の市販のグリコール酸水溶液を、窒素気流下にて常圧条件下、１１０～１３２℃にて１５０分間脱水濃縮することにより、水分含有率が７質量％、換算単量体グリコール酸質量比が１．０、単量体グリコール酸含有率が４１質量％、不純物として、ジグリコール酸を１．９質量％、メトキシ酢酸を１．１質量％、ギ酸を０．３質量％含有するグリコール酸水溶液３を製造した。

製造例４（比較グリコール酸水溶液４の製造）

製造例１で用いたものと同様の市販のグリコール酸水溶液の組成を調整することにより、本発明で用いるグリコール酸水溶液（Ａ）の要件を満たさない比較グリコール酸水溶液４を得た。上記の市販のグリコール酸水溶液を、窒素気流下にて常圧条件下、１１０～１３５℃にて１６０分間脱水濃縮することにより、水分含有率が３質量％、換算単量体グリコール酸質量比が１．０５、単量体グリコール酸含有率が３５質量％、不純物として、ジグリコール酸を２．０質量％、メトキシ酢酸を１．１質量％、ギ酸を０．２質量％含有する比較グリコール酸水溶液４を製造した。

製造例５（グリコール酸水溶液５の製造）

市販のグリコール酸結晶（日本国東京化成試薬特級品）を用いて、本発明で用いるグリコール酸水溶液（Ａ）の要件を

満たすグリコール酸水溶液５を得た。具体的な製造方法は以下の通りである。

撹拌機を備えた２リットルの丸底フラスコに、蒸留水４５０ｇ、真空条件下、３５℃で十分に乾燥したグリコール酸結晶（日本国東京化成試薬特級品）９９０ｇ、クロロ酢酸（日本国和光純薬試薬特級品）１１．６ｇ、塩化ナトリウム（日本国和光純薬試薬容量分析用標準物質グレード）１９８ｇを仕込み、空気下、温度２７℃にて、撹拌回転数１００回転／分で５時間撹拌することにより、水分含有率が２８質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．６０、不純物としてクロロ酢酸を０．７質量％、塩化ナトリウムを１２質量％含有するグリコール酸水溶液を製造した。このグリコール酸水溶液を窒素気流下にて常圧条件下、１１３～１２５℃で１５０分間脱水濃縮を行った後、析出した塩化ナトリウムを、濾紙（日本国安積濾紙株式会社製、商品名３２５０）を用い、加圧濾過器により０．３ＭＰａの圧力条件下（媒体として窒素を使用）での加圧濾過により除去することにより、水分含有率が１４質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．９１、単量体グリコール酸含有率が５２質量％、不純物として、クロロ酢酸を１．１質量％、塩化ナトリウムを５質量％含有するグリコール酸水溶液５を製造した。

製造例６（洗浄液１の製造）

９９．９９質量％以上の純度を有するグリコール酸結晶及び蒸留水を用いて、温度５℃にて、換算単量体グリコール酸質量比０．６５のグリコール酸水溶液（以下、「洗浄液１」と称する）を製造した。

製造例７（洗浄液２の製造）

９９．９９質量％以上の純度を有するグリコール酸結晶及び蒸留水を用いて、温度５℃にて、換算単量体グリコール酸質量比０．４５のグリコール酸水溶液（以下、「洗浄液２」と称する）を製造した。

製造例８（洗浄液３の製造）

９９．９９質量％以上の純度を有するグリコール酸結晶及び蒸留水を用いて、温度５５℃にて、換算単量体グリコール酸質量比１．００のグリコール酸水溶液（以下、「洗浄液３」と称する）を製造した。

実施例１

撹拌器及び温度計を備えた１リットルのフラスコに、グリコール酸水溶液１を５００ｇ仕込み、温度０℃に冷却した後、純度９９．９９％のグリコール酸結晶０．５ｇを種結晶として加え、温度を０℃にて保持しつつ、１００ｒｐｍで溶液を撹拌して１５分間晶析を行い、析出結晶を含むスラリーを得

た。

得られたスラリーを、漏斗（日本国桐山製作所製の商品名ＫＩＲＩＹＡＭＡ　ＲＯＨＴＯ　ＳＵ－９５）と濾紙（日本国桐山製作所製の濾紙Ｎｏ．５Ｂ；直径９５ｍｍ）とを用いて減圧（真空）濾過し、連続的な濾液の排出が終了した後、１０分間通気脱水を行って、結晶を回収した。スラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

回収結晶を、洗浄液１を１００ｍｌ用いて、５℃の温度で置換洗浄を行った後、上記と同様の減圧（真空）濾過操作及び通気脱水操作を行って、回収結晶中の母液等の残留物を除去した。この洗浄操作、減圧（真空）濾過操作及び通気脱水操作を合計４回行った。

次いで、一定の質量になるまで、３５℃にて真空乾燥を行い、乾燥したグリコール酸結晶を得た。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２７質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．９６質量％であった。

実施例２

洗浄液１の代わりに洗浄液２を用いること以外は実施例１と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結

晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２０質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．９６質量％であった。

実施例３

グリコール酸水溶液１の代わりにグリコール酸水溶液２を用いたこと、及び晶析時間を２時間としたこと以外は実施例１と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２８質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．９７質量％であった。

実施例４

晶析後、結晶の分離回収を濾紙（日本国安積濾紙株式会社製、商品名３２５０）を用い、加圧濾過器により０．３ＭＰａの圧力条件下（媒体として空気を使用）にて行い、連続的な濾液の排出が終了した後、１０分間通気脱水する操作を行ったこと、回収した結晶を洗浄しなかったこと以外は実施例３と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び

結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２８質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．９２質量％であった。

実施例５

グリコール酸水溶液２の代わりにグリコール酸水溶液３を用いたこと、晶析温度及び晶析時間をそれぞれ、１０℃、４５分としたこと、及び加圧濾過時に媒体として窒素を使用したこと以外は実施例４と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２３質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．９０質量％であった。

比較例１

撹拌機を備えた２リットルの丸底フラスコに、蒸留水３２８ｇ、グリコール酸結晶（日本国東京化成試薬特級品）８２０ｇ、ジグリコール酸結晶（日本国和光純薬試薬特級品）１５．３ｇ、メトキシ酢酸（日本国和光純薬試薬）８．２ｇ、９０％ギ酸水溶液（日本国和光純薬試薬特級品）を仕込み、

温度４０℃にて、撹拌回転数５０回転／分で４時間撹拌することにより、水分含有率が３１質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．７、単量体グリコール酸が５９質量％、不純物として、ジグリコール酸を１．３質量％、メトキシ酢酸を０．７質量％、ギ酸を０．４質量％含有する比較グリコール酸水溶液６を製造した。

グリコール酸水溶液２の代わりに上記製造した比較グリコール酸水溶液６を用いること、晶析温度及び晶析時間をそれぞれ－１８℃、１．５時間としたこと以外は実施例４と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２０質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．４７質量％と低かった。

比較例２

グリコール酸水溶液１の代わりに比較例１で製造した比較グリコール酸水溶液６を用いたこと、晶析温度及び晶析時間をそれぞれ－１８℃、１．５時間としたこと以外は実施例１と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２０質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．５５質量％と低かった。

比較例３

グリコール酸水溶液１の代わりに比較グリコール酸水溶液４を用いたこと、及び晶析温度及び晶析時間をそれぞれ１０℃、１時間としたこと以外は実施例４と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーは非常に高粘度であり、析出結晶を含むスラリーの加濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は不良であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２０質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．６８質量％と低かった。

比較例４

比較例１で製造した比較グリコール酸水溶液６を、減圧条件下（圧力：４～５ｋＰａ）、４５℃にて２０分間脱水濃縮することにより、水分含有率が１９質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．８４、単量体グリコール酸含有率が６５質量％、不純物として、ジグリコール酸を１．６質量％、メトキシ酢酸を０．８質量％、ギ酸を０．３質量％含有する比較グリコール酸水溶液７を製造した。

グリコール酸水溶液３の代わりに比較グリコール酸水溶液７を用いたこと以外は実施例５と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２３質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．６９質量％と低かった。

比較例５

比較例１で製造した比較グリコール酸水溶液６（１２３０ｇ）に、純度９９．９８質量％のグリコール酸結晶（不純物として、ジグリコール酸を０．０１質量％、メトキシ酢酸を０．０１質量％含む）を４１ｇ添加した後、窒素気流下にて常圧条件下、水分含有率が２７質量％となるまで脱水濃縮し、次いで、減圧条件下（圧力：４～５ｋＰａ）、４５℃にて１０分間、引き続き脱水濃縮を行うことにより、水分含有率が２３質量％、換算単量体グリコール酸質量比が０．７５、単量体グリコール酸含有率が５５質量％、不純物としてジグリコール酸を１．４質量％、メトキシ酢酸を０．８質量％、ギ酸を０．３質量％含有する比較グリコール酸水溶液８を製造した。

グリコール酸水溶液３の代わりに比較グリコール酸水溶液

8を用いたこと、及び晶析温度を－5℃としたこと以外は実施例5と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は14質量%であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は99．72質量%と低かった。

比較例6

比較グリコール酸水溶液4（1000g）を30℃とした後、30℃の水を30g添加し、3分間緩やかに撹拌して均一の状態とすることによって、水分含有率が6質量%、換算単量体グリコール酸質量比が1．02、単量体グリコール酸含有率が34質量%、不純物として、ジグリコール酸を1．9質量%、メトキシ酢酸を1．1質量%、ギ酸を0．2質量%含有する比較グリコール酸水溶液9を製造した。

グリコール酸水溶液3の代わりに比較グリコール酸水溶液9を用いたこと以外は実施例5と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は不良であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は22質量%であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は99．70質量%

と低かった。

実施例6

グリコール酸水溶液1の代わりにグリコール酸水溶液2を420g用いたこと、及び晶析温度を10℃としたこと以外は実施例1と同様にして晶析を行うことにより、スラリーを得た。得られたスラリーの濾過を、濾紙として日本国安積濾紙株式会社製の濾紙（商品名3250）を用い、加圧濾過器により0．3MPaの圧力条件下（媒体として空気を使用）にて行い、連続的な濾液の排出が終了した後、10分間通気脱水する操作を行って、析出結晶を分離した（以後、分離されたこの結晶を「結晶1」と称する）。また、排出した濾液は回収した。

回収した濾液の一部（262g）に対して、新たに、上記した市販のグリコール酸水溶液211gを加え、これを窒素気流下にて常圧条件下、111～120℃にて35分間脱水濃縮することにより、水分含有率が14質量%、換算単量体グリコール酸質量比が0．90、単量体グリコール酸含有率が51質量%、不純物として、ジグリコール酸を2．0質量%、メトキシ酢酸を1．2質量%、ギ酸を0．2質量%含有する420gのグリコール酸水溶液10（本発明で用いるグリコール酸水溶液（A））を製造した。

グリコール酸水溶液10を用いたこと以外は上述の結晶1

の製造と同様の晶析、濾過、通気脱水を行うことにより、析出結晶を分離した（以後、分離されたこの結晶を「結晶２」と称する）。

結晶１からの残留物の除去を次のように行った。結晶１を３００ｍｌのナスフラスコに移し、洗浄液１を１００ｍｌ添加後、５℃にて３０分間撹拌した。次いで、上述した方法と同様の操作で結晶の分離回収を加圧濾過器により、０．３ＭＰａの圧力条件下（媒体として空気を使用）にて行い、連続的な濾液の排出が終了した後、１０分間通気脱水する操作を行って、析出結晶を分離した。

上記の残留物の除去操作（即ち、洗浄、加圧濾過及び通気脱水）を更に１回行い、結晶を回収した。

回収した結晶を、一定の質量になるまで、３５℃にて真空乾燥を行い、乾燥した結晶を得た。

結晶１に対して行ったのと同様の残留物の除去操作（即ち、洗浄、加圧濾過及び通気脱水を２回行うこと）と乾燥操作とを結晶２についても実施し、乾燥した結晶を得た。

いずれの場合においても、析出結晶を含むスラリーの加圧濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。結晶１から得られたグリコール酸結晶の場合も、結晶２から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、収率は２２質量％であった。また、結晶１から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、結晶２から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、

純度は９９．９７質量％であった。したがって、母液をリサイクル使用しても収率及び純度の低下を招くことがなかった。

実施例７

洗浄を、洗浄液３を用い、温度５５℃にて２０分間撹拌して行ったこと以外は実施例６と同様の操作を行い、２種類の乾燥グリコール酸結晶を得た。

いずれの場合においても、析出結晶を含むスラリーの加圧濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

２種類の乾燥グリコール酸結晶は、ともに収率が２２質量％、ともに純度が９９．９９質量％であった。したがって、母液をリサイクル使用しても収率及び純度の低下を招くことがなかった。

実施例８

グリコール酸水溶液２を６００ｇ用いたこと、及び晶析温度を１０℃としたこと以外は実施例１と同様にして結晶析出操作を行い、スラリーを得た。得られたスラリーの濾過を、濾紙として日本国安積濾紙株式会社製の濾紙（商品名３２５０）を用い、加圧濾過器により０．３ＭＰａの圧力条件下（媒体として空気を使用）にて行い、連続的な濾液の排出が終了した後、１０分間通気脱水する操作を行って、析出結晶を分離した（以後、分離されたこの結晶を「結晶３」と称す

る）。また、排出した濾液は回収した。

回収した濾液を、窒素気流下にて常圧条件下、１１２～１２５℃にて４０分間脱水濃縮することにより、水分量が１３質量％、換算グリコール酸質量比が０．９１、単量体グリコール酸が５１質量％、不純物として、ジグリコール酸を２．２質量％、メトキシ酢酸を１．３質量％、ギ酸を０．２質量％含有するグリコール酸水溶液１１（本発明で用いるグリコール酸水溶液（Ａ））を製造した。

グリコール酸水溶液１１を用いたこと以外は上述した結晶３の製造と同様の晶析、濾過、通気脱水を行うことにより、析出結晶を分離した（以後、分離されたこの結晶を「結晶４」と称する）。

結晶３からの残留物の除去を次のように行った。結晶３を３００ｍｌのナスフラスコに移し、洗浄液１を１００ｍｌ添加後、５℃にて３０分間撹拌した。次いで、上述した方法と同様の操作で結晶の分離回収を加圧濾過器により、０．３ＭＰａの圧力条件下（媒体として空気を使用）行い、連続的な濾液の排出が終了した後、１０分間通気脱水する操作を行って、析出結晶を分離した。

上記の残留物の除去操作（即ち、洗浄、加圧濾過及び通気脱水）を更に１回行い、結晶を回収した。

回収した結晶を、一定の質量になるまで、３５℃にて真空乾燥を行い、乾燥した結晶を得た。

結晶３に対して行ったのと同様の残留物の除去操作（即ち、洗浄、加圧濾過及び通気脱水を２回行うこと）と乾燥操作とを、結晶４についても実施した。

いずれの場合においても、析出結晶を含むスラリーの加圧濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

結晶３から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、結晶４から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、収率は２２質量％であった。また、結晶３から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、結晶４から得られた乾燥グリコール酸結晶の場合も、純度は９９．９７質量％であった。したがって、母液をリサイクル使用しても収率及び純度の低下を招くことがなかった。

実施例９

グリコール酸水溶液１の代わりにグリコール酸水溶液５を用いたこと、及び晶析温度を１０℃としたこと以外は実施例１と同様の操作を行うことにより、乾燥したグリコール酸結晶を得た。析出結晶を含むスラリーの減圧（真空）濾過及び結晶の通気脱水の際の分離性は良好であった。

得られた乾燥グリコール酸結晶の収率は２３質量％であった。また、乾燥グリコール酸結晶の純度は９９．９７質量％であった。なお、乾燥グリコール酸結晶は塩化ナトリウムなどを不純物として含んでいたが、不純物含有量は０．０３質

量％（塩化ナトリウム含有量は５０ｐｐｍ以下）であり、これ以上のイオン交換樹脂処理などの精製を必要としないほどであった。

実施例１０

上記の実施例で得られた乾燥グリコール酸結晶を用いて、グリコール酸－乳酸共重合体の製造を以下のように行った。

（樹脂製造例１）

留出管及び撹拌翼を備えた１００ｍｌのパイレックスガラス製セパラブルフラスコに、実施例１で得たグリコール酸結晶７６ｇ、オランダ国ＰＵＲＡＣ社製９０％Ｌ－乳酸水溶液１０．０ｇ、更に、これらの合計量に対して０．０７質量％のテトライソプロポキシゲルマニウムを仕込み、窒素置換を行った後に、１３０℃から１５０℃まで８０分かけて昇温し、１５０℃にて４０分間保持して脱水を行った。この後、温度を１５０℃とし、１．０１３×10^5Ｐａから１．３３３×10^2Ｐａまで3時間かけて減圧し、引き続き、減圧度１．３３３×10^2Ｐａで1時間反応させて縮合水の除去を続けた。その後、更に、２００℃に昇温し、減圧度１．３３３×10^2Ｐａで7時間反応を継続した。反応終了後、圧力を１．３３３×10^2Ｐａに保持したまま温度１３０℃で2時間加熱処理することにより、重量平均分子量が３．３万で、１６０℃と１８１℃とに融解ピークを有するグリコール酸－乳酸

共重合体の結晶を得た（以下、この結晶を「結晶プレポリマー」と称する）。

得られた結晶プレポリマーを、乳鉢で粉砕した後に篩にかけることにより、粒子直径が１００～３００μｍの範囲にある粒状プレポリマーを得た。

得られた粒状プレポリマー０．５ｇをパイレックスガラス製Ｕ字管に充填し、圧力１．０１３×10^5Ｐａ、温度１７０℃にて、露点温度－８５℃の窒素ガスを０．８Ｎリットル／分の流量で流しながら、３０時間固相重合を行うことにより、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。

得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例２）

実施例２で得た乾燥グリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例３）

実施例３で得た乾燥グリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例４）

実施例４で得た乾燥グリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例５）

実施例５で得た乾燥グリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例６）

比較例１で得られたグリコール酸結晶を用いたこと、及び固相重合時間を３０時間としたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。更に、固相重合時間を５０時間としたこと以外は上記と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例７）

比較例２で得られたグリコール酸結晶を用いたこと、及び固相重合時間を３０時間としたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。更に、固相重合時間を５０時間としたこと以外は上記と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例８）

比較例３で得られたグリコール酸結晶を用いたこと、及び固相重合時間を３０時間としたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。更に、固相重合時間を５０時間としたこと以外は上記と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例９）

比較例４で得られたグリコール酸結晶を用いたこと、及び固相重合時間を３０時間としたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。更に、固相重合時間を５０時間としたこと以外は上記と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例１０）

比較例５で得られたグリコール酸結晶を用いたこと、及び固相重合時間を３０時間としたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。更に、固相重合時間を５０時間としたこと以外は上記と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例１１）

比較例６で得られたグリコール酸結晶を用いたこと、及び

固相重合時間を３０時間としたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。更に、固相重合時間を５０時間としたこと以外は上記と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例１２）

実施例６で得られたグリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例１３）

実施例７で得られたグリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例１４）

実施例８で得られたグリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

（樹脂製造例１５）

実施例９で得られたグリコール酸結晶を用いたこと以外は樹脂製造例１と同様の方法で、グリコール酸－乳酸共重合体

樹脂を得た。得られた共重合体樹脂の重量平均分子量を測定した。結果を表１に示す。

表１

例	用いた乾燥グリコール酸結晶の純度（質量％）	固相重合時間（ｈｒ）	得られたグリコール酸－乳酸共重合体樹脂の重量平均分子量
樹脂製造例１	９９．９６	３０	１８．０万
樹脂製造例２	９９．９６	３０	１８．５万
樹脂製造例３	９９．９７	３０	１８．６万
樹脂製造例４	９９．９２	３０	１６．０万
樹脂製造例５	９９．９０	３０	１５．２万
樹脂製造例６	９９．４７	３０	５．０万
		５０	４．９万
樹脂製造例７	９９．５５	３０	５．５万
		５０	５．３万
樹脂製造例８	９９．６８	３０	８．０万
		５０	８．１万
樹脂製造例９	９９．６９	３０	８．１万
		５０	８．２万
樹脂製造例１０	９９．７２	３０	８．８万
		５０	８．８万
樹脂製造例１１	９９．７０	３０	８．４万
		５０	８．５万
樹脂製造例１２	９９．９７	３０	１８．５万
樹脂製造例１３	９９．９９	３０	２１．０万
樹脂製造例１４	９９．９７	３０	１８．３万
樹脂製造例１５	９９．９７	３０	１８．４万

産業上の利用可能性

本発明の方法により、高分子量のグリコール酸重合体の製造などに有利に用いられる高純度のグリコール酸結晶を、簡便に且つ高収率で工業的規模で製造することが可能になる。

請　求　の　範　囲

１．グリコール酸水溶液から高純度のグリコール酸結晶を製造する方法であって、次の工程：

（１）単量体グリコール酸及びグリコール酸縮合物を含有し且つ次の特性（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）を有するグリコール酸水溶液（Ａ）を提供する工程：

（ａ）水分含有率は５～２０質量％である、

（ｂ）該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合計の、該グリコール酸水溶液（Ａ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比は０．６０～１．００である、及び

（ｃ）単量体グリコール酸含有率は２０～５７質量％である、

（２）該グリコール酸水溶液（Ａ）からグリコール酸結晶を析出させる工程、及び

（３）析出したグリコール酸結晶を該グリコール酸水溶液（Ａ）から分離する工程

を包含することを特徴とする方法。

２．工程（２）における該グリコール酸水溶液（Ａ）からのグリコール酸結晶の析出を、－３０～５０℃の範囲の温度で

行うことを特徴とする、請求項１に記載の方法。

３．工程（２）における該グリコール酸水溶液（Ａ）からのグリコール酸結晶の析出を、種結晶としてのグリコール酸結晶の存在下で行うことを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。

４．工程（３）の後にさらに次の工程：

（４）分離したグリコール酸結晶をグリコール酸水溶液（Ｂ）で洗浄する工程

を包含することを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載の方法。

５．該グリコール酸水溶液（Ｂ）が単量体グリコール酸、及び場合によってはグリコール酸縮合物を含有し、且つ次の式（Ｉ）及び（ＩＩ）を満足することを特徴とする、請求項４に記載の方法。

$$0.0055 \times T + 0.3 \leqq W \leqq 0.0072 \times T + 0.8 \qquad (I)$$

$$-5 \leqq T \leqq 70 \qquad (II)$$

（式中、

Ｗは、該単量体グリコール酸の質量と、成分単量体グリコール酸の質量に換算した該グリコール酸縮合物の質量との合

計の、該グリコール酸水溶液（Ｂ）の質量に対する比として定義される換算単量体グリコール酸質量比を表し、

Ｔは該グリコール酸水溶液（Ｂ）の温度（℃）を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C07C51/43, 59/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl[7] C07C51/43, 59/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 92/5138 A1 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 02 April, 1992 (02.04.92), Claims; examples & EP 552255 A1 & JP 6-501268 A	1-5
Y	JP 9-2998 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 07 January, 1997 (07.01.97), Par. No. [0023] (Family: none)	1-5
Y	JP 62-77349 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 April, 1987 (09.04.87), Claims; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 April, 2003 (21.04.03)	20 May, 2003 (20.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/00858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-92102 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 16 April, 1993 (16.04.93), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 8-268955 A (Hoechst AG.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims; Par. No. [0003] & EP 733616 A1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／００８５８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０７Ｃ５１／４３，５９／０６

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０７Ｃ５１／４３，５９／０６

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

ＷＰＩ（ＤＩＡＬＯＧ）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	WO 92/5138 A1(E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1992.04.02, CLAIMS, EXAMPLES & EP 552255 A1 & JP 6-501268 A	1－5
Y	JP 9-2998 A(三井東圧化学株式会社)1997.01.07, [0023]（ファミリーなし）	1－5
Y	JP 62-77349 A(電気化学工業株式会社)1987.04.09, 特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1－5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日　２１．０４．０３	国際調査報告の発送日 20.05.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員） 松本　直子　印　4H　9546 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０３／００８５８

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	JP 5-92102 A(出光石油化学株式会社)1993.04.16, 特許請求の範囲　(ファミリーなし)	１－５
A	JP 8-268955 A(ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)1996.10.15 特許請求の範囲, [0003]　& EP 733616 A1	１－５